

⑬ 日本国特許庁 (JP)
⑭ 公開特許公報 (A)

⑮ 特許出願公開
昭55—13747

⑯ Int. Cl.³
C 08 F 220/30
G 02 B 1/04

識別記号

庁内整理番号
6779—4 J
6952—2 H

⑰ 公開 昭和55年(1980)1月30日

発明の数 2
審査請求 有

(全 6 頁)

⑱ 高屈折率レンズ用共重合体

⑲ 特 願 昭53—86903

⑳ 出 願 昭53(1978)7月17日

㉑ 発 明 者 樽見二郎

東京都足立区千住日之出町26—
2—406

㉒ 発 明 者 土屋誠

東京都練馬区関町1丁目乙132

㉓ 発 明 者 小宮重夫

昭島市拝島町3100—1大成荘20
3号

㉔ 発 明 者 増原英一

東京都文京区本駒込2—5—10

㉕ 出 願 人 株式会社保谷レンズ

東京都西多摩郡五日市町小和田
25番地

㉖ 代 理 人 弁理士 浅村皓

外 4 名

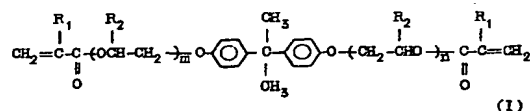
明 細 書

1 発 明 の 名 称

高屈折率レンズ用共重合体

2 特 許 請 求 の 範 囲

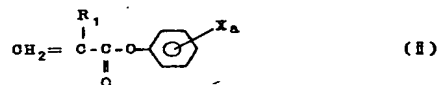
(1) 一般式 (I)



(式中 R₁ は水素又はメチル基を表わし、R₂ は水素又はメチル基を表わし、m と n とはその合計が 0 ないし 4 である整数を表わす)

で表わされる 1 種以上の第 1 単量体と単独重合体の屈折率が 1.55 以上であるラジカル重合可能な 1 種以上の第 2 単量体とを主成分とした屈折率が 1.55 以上のレンズ用共重合体ならびにそれよりなるレンズ。

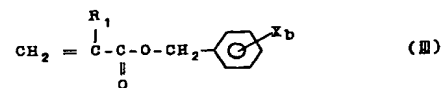
(2) 前記第 2 単量体が一般式 (II)



(式中 R₁ は前記と同じ意味を有し、X は水素、塩素、臭素、メトキシ基、アミノ基、ニトロ基、フェニル基又はフェノキシ基を表わし、a は 1 又は 2 を表わす)

で表わされる単量体である特許請求の範囲第 1 項に記載のレンズ用共重合体ならびにそれよりなるレンズ。

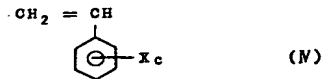
(3) 前記第 2 単量体が一般式 (III)



(式中 R₁ 及び X は前記と同じ意味を有し、b は 1 又は 2 を表わす)

で表わされる単量体である特許請求の範囲第 1 項に記載のレンズ用共重合体ならびにそれよりなるレンズ。

(4) 前記第2単量体が一般式(N)

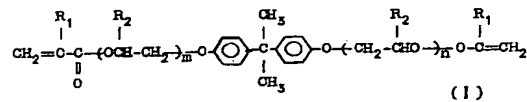


(式中Xは前記と同じ意味を有し、cは1又は2を表わす)

で表わされる単量体である特許請求の範囲第1項に記載のレンズ用共重合体ならびにそれよりなるレンズ。

(5) 前記第1単量体3〜70重量%と前記第2単量体30〜97重量%とを共重合させてなる特許請求の範囲第1項に記載のレンズ用共重合体ならびにそれよりなるレンズ。

(6) 一般式(I)



(式中R₁は水素又はメチル基を表わし、R₂は

5

はない軽量、安全性、加工性、染色性等の利点を有しており、すでにポリメチルメタクリレート、ポリエチレングリコールビスアシルカーボネート、ポリカーボネート及びポリスチレン等が利用されている。特に眼鏡用レンズでは軽量及び安全性(耐衝撃性)が強く要求され、有機ガラスに対する期待は大きいものがある。しかし注型成形可能な有機ガラスは一般に屈折率が低く($n_D^{20} \approx 1.50$)、レンズに成形した場合、無機ガラスのレンズに比べて著しく肉厚が大きなものとならざるを得ないという欠点がある。又比較的高屈折率の有機ガラス例えばポリカーボネート及びポリスチレン等は注型成形できず眼鏡レンズのような多品種生産には不向きである。更に従来の有機ガラスレンズは表面硬度が不十分なために表面に傷が付き易いこと、有機溶剤に浸され易いこと、耐熱性に劣ること等の種々な欠陥を有するため、その使用範囲はごく一部に限定されているのが実状である。

これまでにも有機ガラスの屈折率を高める試みが種々なされている。ポリスチレンは屈折率が

5

特開 昭55-13747(2)

水素又はメチル基を表わし、mとnとはその合計が0ないし4である整数を表わす)

で表わされる1種以上の第1単量体と、単独重合体の屈折率が1.55以上であるラジカル重合可能な1種以上の第2単量体と、単独重合体の屈折率が1.55未満のラジカル重合可能な第3単量体とを主成分としたレンズ用共重合体ならびにそれよりなるレンズ。

(7) 前記第1単量体3〜70重量%、前記第2単量体30〜97重量%及び前記第3単量体0〜67重量%を共重合させてなる特許請求の範囲第6項に記載のレンズ用共重合体ならびにそれよりなるレンズ。

5. 発明の詳細な説明

本発明はレンズ用有機ガラス共重合体ならびにそれよりなるレンズに関し、更に詳しくは屈折率が高く、優れたレンズ用共重合体ならびにそれよりなるレンズに関する。

近年無機ガラスに代つて有機ガラスレンズが普及し始めて来ている。有機ガラスは無機ガラスに

4

1.59と比較的高いが、表面硬度が小さく、耐熱性、耐溶剤性、耐候性が劣り、染色性も良くないので使用し難い。スチレンにメチルメタクリレートあるいはアクリロニトリル等を共重合することにより表面硬度、耐候性等をある程度改良せしめる方法はすでに知られているが耐熱性、耐溶剤性等はほとんど改良されず、しかも屈折率は第二成分の共重合比率が高まるにつれて低下する。またポリビニルナフタレン、ポリビニルカルバゾール及びポリナフタルメタクリレート等の有機ガラスでは高屈折率は得られるものの、着色が著しく、耐衝撃性、耐候性等が極度に低下するため到底レンズとして使用できるものではなかつた。

本発明者等は、有機ガラスの上記欠陥を克服すべく、鋭意研究を重ねた結果、特定の二官能性ジメタクリレート又はジメタクリレートと単独重合体の屈折率が1.55以上を有するラジカル重合可能な単量体等を共重合させることにより、高屈折率を有し、かつ表面硬度、耐溶剤性耐熱性、耐衝撃性、コート性、染色性等に優れた有機ガラスが得

6

られることを見出し、本発明に到達した。

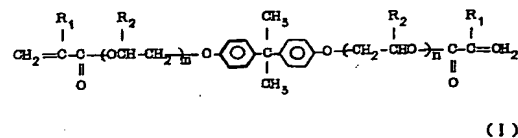
即ち本発明の目的は、屈折率 1.55 以上のレンズ用有機ガラス共重合体ならびにそれよりなるレンズを提供することにある。

本発明の他の目的は光学レンズとして望ましい透明性及び無着色性を有するレンズ用有機ガラス共重合体ならびにそれよりなるレンズを提供することにある。

本発明の他の目的は、優れた表面硬度、耐溶剤性、耐熱性及び加工性を備えたレンズ用有機ガラス共重合体ならびにそれよりなるレンズを提供することにある。

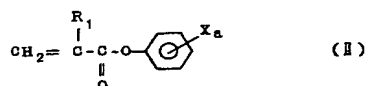
又本発明の更に他の目的は、以下に記載する本発明の具体的な説明により明らかとなろう。

本発明のレンズ用共重合体は一般式 (I)

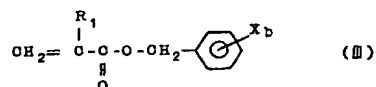


7

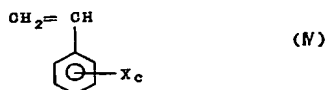
(N) で表わされる単量体が本発明の目的のために特に好ましい。



(式中 R_1 は前記と同じ意味を有し、 X は水素、塩素、臭素、メトキシ基、アミノ基、ニトロ基、フェニル基又はフェノキシ基を表わし、 a は 1 又は 2 を表わす)



(式中 R_1 及び X は前記と同じ意味を有し、 b は 1 又は 2 を表わす)



9

特開 昭55-13747(3)

(式中 R_1 は水素又はメチル基を表わし、 R_2 は水素又はメチル基を表わし、 m と n とはその合計が 0 ないし 4 である整数を表わす)

で表わされる 1 種以上の第 1 単量体と単独重合体の屈折率が 1.55 以上であるラジカル重合可能な 1 種以上の第 2 単量体を共重合することにより得られる。

本発明において主成分として用いられる一般式 (I) で表わされる第 1 単量体は好ましくは 5 ~ 70 重量% の量で使用され、特に好ましくは 5 ~ 40 重量% の量で使用される。第 1 単量体の使用量が 3 重量% 未満の場合には、表面硬度、耐溶剤性、耐熱性、コート性、加工性等に改善が見られず、一方使用量が 70 重量% を超える場合には表面硬度は著しく増大するものの、耐衝撃性及び加工性が極度に低下するので好ましくない。

本発明における単独重合体の屈折率が 1.55 以上であるラジカル重合可能な第 2 単量体としては、無色かつ透明で上記要件を満足する単量体であれば何でも使用できるが、以下に示す一般式 (II) ~

8

(式中 X は前記と同じ意味を有し、 c は 1 又は 2 を表わす)

上記単量体のはかにも α -ナフタルメタクリレート、 β -ナフタルメタクリレート等のナフタルメタクリレート類、フェノキシエチルアクリレート、フェノキシエチルメタクリレート、1-ビニルナフタレン、2-ビニルナフタレン等のビニルナフタレン類、4-ビニルピフェニル、ジビニルベンゼン、ビニルフェニルサルファイド等の単量体が本発明において使用できる。このような単独重合体の屈折率が 1.55 以上であるラジカル重合可能な第 2 単量体の使用量は使用する第 1 単量体の種類及び量により異なるため、一義的には決められないが、本発明の目的から 30 ~ 97 重量% の範囲が好適に用いられる。該単量体の使用量が 30 重量% 未満の場合には架橋密度が高くなるために得られる共重合体の耐衝撃性が低下し、一方 97 重量% を超えると表面硬度、耐溶剤性等に改善が見られず好ましくない。

尚本発明においては、第 1 単量体及び単独重合

体の屈折率が1.55以上である重合可能な第2単量体のみを共重合することにより容易に目的とする高屈折率のレンズ用共重合体を得ることが可能であるが、更に染色性、耐衝撃性、耐候性等を改善するために、屈折率1.55未満のラジカル重合可能な第3単量体を0~67重量%共重合することが望ましい。一般に共重合体の屈折率が高くなるにつれて耐衝撃性が急激に低下する。このような衝撃性の低下を改善するためには、アクリルメタクリレート等の(メタ)アクリル酸アルキルエステル類を共重合することが望ましい。また染色性及び耐候性を改善するためにはジエチレングリコールビスアリルカーボネート、メチルメタクリレート等を共重合することが好ましい。尚本発明に係るレンズ用共重合体を重合する際に使用する開始剤は、過酸化ベンゾイル、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、アジビスイソブチロニトリル等通常のラジカル開始剤を用いることができる。更に本発明に係るレンズ用共重合体の作製は、一般式(1)で表わされる1種以上の第1単量体、

11

以下に記載する実施例は、本発明をより良く説明するためのものであり、本発明の範囲を限定するものではない。なお、実施例中百分率及び部は特に断りのない限りすべて重量基準によるものである。

実施例1

ビスフェノールAジメタクリレート20部、フェニルメタクリレート80部及び過酸化ベンゾイル0.1部から成る混合液を直径65mmのレンズ成形用ガラス型とポリエチレン製のガasketで形成された鋳型中に流し込み60℃の熱風炉中に24時間保持した。更に80℃で2時間、100℃で2時間保持した後鋳型より共重合体を取り出し、屈折率、硬度、耐衝撃性、耐溶剤性、耐熱性、加工性、コート性等を測定した。その結果、得られたレンズは無色透明であり、屈折率1.572、鉛筆硬度4Hを有していた。又耐熱性、耐衝撃性、耐溶剤性、加工性、コート性共フェニルメタクリレート単独重合体より優れていた。

なお、屈折率はアッペ屈折計により測定し、鉛

13

特開 昭55-13747(4)

単独重合体の屈折率が1.55以上であるラジカル重合可能な1種以上の第2単量体及び屈折率1.55未満の第3単量体とラジカル開始剤を混合した調合液をモールド(ガラス製又は金属製)及びガasketにより組立てられた鋳型の中に流し込み、加熱或いは紫外線照射等の手段を用いて硬化させることにより行なわれる。開始剤を用いず放射線を照射することにより硬化する方法を採用することももちろん可能である。

このような本発明に係るレンズ用有機ガラス共重合体は、従来知られていた高屈折率有機ガラスに見られるような著しい着色、もろさ、表面硬度の不足、耐溶剤性の不足、耐熱性の不足、コート性の不良等の屈折率増加に伴って生ずる種々の欠陥を改善しつつ高強度を付与せしめた点に特徴があり、本発明手段を採用することにより、そのレンズとしての利用可能範囲を眼鏡レンズはもちろんのこと、カメラレンズ及びその他の光学素子にまで拡大せしめることが出来、その工業的意義は大きいものがある。

12

筆硬度はJIB(K5400)に従って測定した。その他の物性については以下に記載する方法により評価した。

耐熱性：120℃の熱風乾燥器中に3時間放置した後、レンズを取り出し、肉眼にてレンズの着色、表面の歪みが観察されないものを合格とした。

耐溶剤性：レンズをメタノール、アセトン、ベンゼン、トルエン中に室温で7日間浸漬し、いずれの溶剤においても表面に曇りの生じないものを合格とした。

加工性：レンズを眼鏡レンズの玉摺機で加工し、端が欠けず、かつ平滑な切削面が得られるものを合格とした。

耐衝撃性：中心肉厚2mmのレンズをFDA規格に従ってテストした。

コート性：ガラス蒸着を行なったレンズを80℃の温水中に24時間浸漬し、膜剥げの無いものを合格とした。

実施例2~14

14

特開 昭55-13747(5)

実施例1と同様の手法により、各種組成のレンズを作製し、その結果を実施例及び比較例として第1表に掲げた。ただし実施例1と異なり連続昇温による重合法を採用したものも含まれている。

第1表より明らかなように、本発明に係るレンズは比較例に示した従来品より屈折率、硬度、耐溶剤性、耐熱性、加工性、耐衝撃性、コート性等の光学レンズとして必要とされている多くの性能において格段に優れていた。

15

第 1 表

| 実施例番号 | 単 量 体 組 成 () 内は部 | 屈折率 n_D^{20} | 硬 度 | 色 | レンズ物性 | | | | |
|-------|------------------------------|-------------------|-----|-----|-------|-----|-----|------|------|
| | | | | | 耐溶剤性 | 耐熱性 | 加工性 | 耐衝撃性 | コート性 |
| 比較例 1 | CR-39(100) | 1.499 | 2H | 無色 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| " 2 | MMA (100) | 1.490 | 2H | " | × | × | ○ | ○ | × |
| " 3 | St (100) | 1.589 | HB | " | × | × | × | ○ | × |
| " 4 | PhMA (100) | 1.572 | F | " | × | × | ○ | ○ | × |
| " 5 | o-CSt(100) | 1.610 | HB | " | × | × | × | × | × |
| " 6 | p-BPhMA(100) | 1.613 | 2H | 褐色 | × | × | × | × | × |
| " 7 | 1-ビニルナフタレン(100) | 1.682 | 2H | " | × | × | × | × | × |
| " 8 | N-ビニルカルバメル(100) | 1.683 | 2H | " | × | × | × | × | × |
| " 9 | BPDMA/o-CSt(1/99) | 1.608 | H | 無色 | × | × | × | × | × |
| 実施例 1 | BPDMA/PhMA(20/80) | 1.572 | 4H | " | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| " 2 | BPDMA/St(20/80) | 1.588 | 2H | " | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| " 3 | BPDMA/o-CSt(20/80) | 1.604 | 2H | " | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| " 4 | BPDMA/BzMA(50/50) | 1.575 | 2H | " | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| " 5 | BMEFP/PhMA(50/50) | 1.570 | 2H | " | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| " 6 | BMEFP/St(50/50) | 1.580 | H | " | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| " 7 | BMEFP/o-CSt(50/50) | 1.591 | H | " | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| " 8 | BMEFP/BzMA(60/40) | 1.570 | H | " | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| " 9 | BPDMA/DCSt(40/60) | 1.603 | 2H | 淡黄色 | ○ | ○ | ○ | × | ○ |
| " 10 | BPDMA/POA(50/50) | 1.570 | H | 無色 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| " 11 | BPDMA/o-CSt(80/20) | 1.580 | 4H | " | ○ | ○ | × | × | ○ |
| " 12 | BPDMA/DCSt/MMA(40/40/20) | 1.572 | 3H | 淡黄色 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| " 13 | BMEFP/p-BPhMA/BuMA(40/40/20) | 1.570 | 2H | 無色 | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| " 14 | BPDMA/PhMA/CR39(10/70/20) | 1.556 | 2H | " | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |

(1 6)

-321-

特開 昭55-13747(6)

手続補正書 (自発)

昭和53年10月3日

特許庁長官殿

注：(1) 単量体組成欄における略号はそれぞれ下記の意味を表わす。

CR 59 : ジエチレンジグリコールビスアクリルカーボネート
 MMA : メチルメタクリレート
 St : スチレン
 o-CSt : オルト-クロルスチレン
 PhMA : フェニルメタクリレート
 BzMA : ベンジルメタクリレート
 DCSt : 2, 6-ジクロルスチレン
 BPDMA : ビスフェノール A ジメタクリレート
 BMEPP : 2, 2'-ビス(4-メタクリロイルオキシエトキシフェニル)プロパン
 BuMA : ブチルメタクリレート
 p-BPhNA : パラ-プロモフェニルメタクリレート
 POA : フェノキシエチルアクリレート
 (2) 耐溶剤性、耐熱性、加工性、耐衝撃性、コート性欄の記号は下記の意味を有す
 ○ 優れている
 × 劣っている

17

- (1) 明細書第5ページ、下から5行目
「浸され」を「侵され」に訂正する。
 (2) 同、第6ページ、下から2行目
「耐溶剤性」の次に「、」を加入する。
 (3) 同、第7ページ、下から7行目
「p-BPhNA」を「p-BPhMA」に訂正する。

1. 事件の表示

昭和53年特許願第 86903 号

2. 発明の名称

高屈折率レンズ用共重合体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所

氏名

株式会社 保谷 レンズ

4. 代理人

住所

〒100 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新大手町ビルディング331

電話 (211) 3851 (代表)

氏名

(6669) 浅村 皓

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日

6. 補正により増加する発明の数

7. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

8. 補正の内容 別紙のとおり

